

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/002929

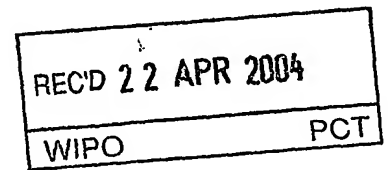
05. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月 5日

出願番号
Application Number: 特願2003-058579
[ST. 10/C]: [J.P 2003-058579]



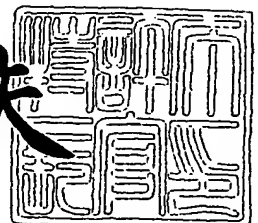
出願人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 31-2888
【提出日】 平成15年 3月 5日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G02B 1/10
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社社内

【氏名】 加藤 栄一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高屈折率層、反射防止膜、偏光板、及びそれを用いた画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高屈折率複合酸化物微粒子とマトリックスとを含有する高屈折率層であって、

該高屈折率複合酸化物微粒子が、チタン元素と、酸化物の屈折率が 1.95 以上となる金属元素から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素とを含有する複合酸化物の微粒子であり、かつ該複合酸化物には Co イオン、Zr イオン、及び Al イオンから選ばれる少なくとも一種の金属イオンがドーピングされていることを特徴とする高屈折率層。

【請求項 2】 高屈折率複合酸化物微粒子が、無機化合物及び有機化合物から選ばれる少なくとも 1 種類の化合物により表面処理されていることを特徴とする請求項 1 に記載の高屈折率層。

【請求項 3】 マトリックスが、有機バインダー、有機金属化合物及び／又はその部分加水分解物から選ばれる少なくとも 1 種の硬化物から形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高屈折率層。

【請求項 4】 透明支持体上に、請求項 1～3 のいずれかに記載の高屈折率層と、この高屈折率層上に積層させた屈折率 1.55 未満の低屈折率層とからなる二層構造が形成されていることを特徴とする反射防止膜。

【請求項 5】 透明支持体上に、屈折率の異なる二層の請求項 1～3 のいずれかに記載の高屈折率層と、これらの高屈折率層上に積層された屈折率 1.55 未満の一層の低屈折率層とからなる三層構造が形成されていることを特徴とする反射防止膜。

【請求項 6】 偏光膜の少なくとも一方の保護フィルムとして請求項 4 または請求項 5 に記載の反射防止膜が用いられていることを特徴とする偏光板。

【請求項 7】 偏光膜の一方の保護フィルムとして請求項 4 または 5 に記載の反射防止膜を、偏光膜のもう一方の保護フィルムとして光学異方性のある光学補償フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項 8】 請求項 4 及び請求項 5 のいずれかに記載の反射防止膜または請求項 6 及び請求項 7 のいずれかに記載の偏光板が画像表示面に配置されていることを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高屈折率層、高屈折率層を用いた反射防止膜、偏光板、及び、画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、レンズや画像表示装置には、ガラスやプラスチック等の透明基板上に反射防止機能を有する保護フィルム（反射防止膜）が設けられている。特に、反射防止膜は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような様々な画像表示装置において、外光の反射や像の映り込みによるコントラスト低下を防止するために、ディスプレイの表面に配置される。そのため、反射防止膜には高い物理強度（耐擦傷性など）、耐薬品性、耐候性（耐湿熱性、耐光性など）が要求される。また、画像表示用の反射防止膜には合成樹脂レンズ用等の反射防止膜以上の高い屈折率で且つ無色透明な高屈折率層の反射防止膜が求められる。

【0003】

近年、液晶表示装置（LCD）は大画面化が進み、反射防止膜を配置した液晶表示装置が増大している。

また、液晶表示装置（LCD）において偏光板は不可欠な光学材料であり、一般に、偏光膜が 2 枚の保護フィルムによって保護されている構造をしている。これらの保護フィルムに反射防止機能を付与することで大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

【0004】

反射防止膜は、一般に、金属酸化物を含む透明薄膜を積層させた屈折率の異な

る多層膜（高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層等）から形成される。そして、金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着（CVD）法、物理蒸着（PVD）法、物理蒸着法の一つである真空蒸着法により形成されている。あるいは、金属アルコキシド等の金属化合物のゾルゲル方法でコロイド状金属酸化物粒子皮膜を形成後に後処理（紫外線照射：特許文献1、プラズマ処理：特許文献2参照。）して薄膜を形成する方法も提案されている。

【0005】

しかし、これらの金属酸化物の透明薄膜の形成方法は生産性が低く大量生産に適しておらず、生産性が高い塗布により形成する方法が提案されている。

反射防止膜を塗布で作製する場合、膜形成保持のためのマトリックスとしてバインダー樹脂を使用するが、このバインダー樹脂の屈折率は通常1.45～1.55であることから、各層の屈折率は無機粒子の種類及び使用量によって調整される。特に、高屈折率層においては、屈折率の高い無機微粒子が必要であり、高い屈折率を有する超微細の無機微粒子を、膜強度を十分に保持したマトリックス中に凝集することなく均一に分散することが極めて重要となる。

【0006】

高い屈折率を有する無機微粒子として、Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La、In等の屈折率1.7以上の透明性単体金属酸化物微粒子等が知られている。これらの中で、二酸化チタンが極めて高い屈折率の化合物で、それを微粒子化して導入することは非常に有効である（例えば、特許文献2及び3）。しかし、二酸化チタンは、光触媒機能を有しており耐候性が極めて悪いため、高屈折率膜（反射防止膜）を太陽光のもとで長時間使用すると、高屈折率膜に含まれる有機化合物を分解し、被膜の物理的強度、光学性能などを著しく劣化して、被膜の耐久性に問題があった。これに対し、酸化チタン粒子表面を他の金属化合物で被覆した積層構造の微粒子として耐候性を改良する方法が提案されている（例えば特許文献4及び5等）。

【0007】

一方、前記の金属元素、Si、Al、Fe、W等から選ばれる複数の元素から成る複合金属酸化物（複酸化物）も種々提案されている。これらの中で、特に高

屈折率のチタン含有の複合酸化物含有の高屈折率膜が開示されている。例えば、酸化チタン-酸化セリウム-酸化ケイ素の複合金属酸化物（特許文献5）、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズの複合酸化物（特許文献6）、酸化第二スズ-酸化チタンの複合酸化物（特許文献7）等の複合金属酸化物が提案されている。

しかしながら、やはりチタン含有複合酸化物では、高屈折率の酸化チタン含量が多いほど屈折率を高く維持できるが耐光性は低下してしまう。

【0008】

従って、塗布により作製できる耐候性（特に、耐光性）、膜の強度（耐脆性、硬度、密着性等）に優れた高屈折率被膜を作製することは望まれているが、未だに十分に要請を満たすことはできていない。

【0009】

【特許文献1】

特開平9-157855号公報

【特許文献2】

特開2000-9908号公報

【特許文献3】

特開2001-310423号公報

【特許文献4】

特開2001-166104号公報

【特許文献5】

特開2000-204301号公報

【特許文献6】

特開平8-113760号公報

【特許文献7】

特開平10-306258号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐候性に優れた高屈折率層を提供することである。

本発明の他の目的は、耐候性に優れ、しかも安価に大量に供給し得る反射防止膜を提供することである。

本発明の他の目的は、適切な手段により反射防止処理がされている偏光板、及び画像表示装置を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記構成の高屈折率層、反射防止膜及び画像表示装置により達成される。

1. 高屈折率複合酸化物微粒子とマトリックスとを含有する高屈折率層であって、該高屈折率複合酸化物微粒子が、チタン元素と、酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素とを含有する複合酸化物の微粒子であり、かつ該複合酸化物にはC o イオン、Z r イオン、及びA l イオンから選ばれる少なくとも一種の金属イオンがドーピングされていることを特徴とする高屈折率層。
2. 屈折率が1.75～2.4であることを特徴とする上記1に記載の高屈折率層。
3. 高屈折率複合酸化物微粒子が、無機化合物及び有機化合物から選ばれる少なくとも1種類の化合物により表面処理されていることを特徴とする上記1または2に記載の高屈折率層。
4. 前記マトリックスが、有機バインダー、有機金属素化合物及び／又はその部分加水分解物から選ばれる少なくとも1種の硬化物から形成されていることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の高屈折率層。
5. 高屈折率複合酸化物粒子を分散剤を用いて分散して得られた組成物から形成された高屈折率層であって、該分散剤が、カルボキシル基、スルホ基、ホスホ基、または、オキシホスホ基から選ばれる少なくとも1種のアニオン性基を有する化合物であることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の高屈折率層。
6. 前記分散剤が、架橋性または重合性官能基を含有する化合物であることを特徴とする上記5に記載の高屈折率層。

7. 透明性支持体上に、上記 1～6 のいずれかに記載の高屈折率層とこの高屈折率層上に積層させた屈折率 1.55 未満の低屈折率層とからなる二層構造が形成されていることを特徴とする反射防止膜。

8. 透明性支持体上に、屈折率の異なる二層の上記 1～6 のいずれかに記載の高屈折率層とこれらの高屈折率層上に積層された屈折率 1.55 未満の一層の低屈折率層とからなる三層構造が形成されていることを特徴とする反射防止膜。

9. 透明性基体と該高屈折率層との間に、ハードコート層を有することを特徴とする上記 7 または 8 に記載の反射防止膜。

10. 偏光膜の少なくとも一方の保護フィルムとして上記 7～9 のいずれかに記載の反射防止膜が用いられていることを特徴とする偏光板。

11. 偏光膜の一方の保護フィルムとして上記 7～9 のいずれかに記載の反射防止膜を、偏光膜のもう一方の保護フィルムとして光学異方性のある光学補償フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

12. 光学補償フィルムが、透明支持体の一方の面に光学異方層を含んでなる光学補償層を有し、該光学異方層がディスコティック構造単位を有する化合物からなる層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする上記 11 に記載の偏光板。

13. 上記 7～9 のいずれかに記載の反射防止膜または上記 9～11 のいずれかに記載の偏光板が、画像表示面に配置されていることを特徴とする画像表示装置。

14. 上記 10～12 のいずれかに記載の偏光板が、液晶セルの両側に配置された 2 枚の偏光板のうちの表示側の偏光板として用いられ、かつ上記 6～8 のいずれかに記載の反射防止膜が液晶セルとは反対側へ向けて配置されていることを特徴とする画像表示装置。

15. 画像表示装置が、TN, STN, IPS, VA, OCB のモードの透過型、反射型または半透過型の液晶表示装置であることを特徴とする上記 13 または 14 に記載の画像表示装置。

【0012】

【本発明の実施の形態】

以下に本発明をより詳細に説明する。

〔高屈折率層〕

本発明の高屈折率層は、チタンと酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素との複合酸化物微粒子とマトリックスとを含有する。

本発明の高屈折率層の屈折率は1.75～2.40が好ましく、より好ましくは1.80～2.40であり、さらに好ましくは1.85～2.30である。

【0013】

(高屈折率複合酸化物微粒子)

本発明における高屈折複合酸化物微粒子について説明する。

本発明の複合酸化物微粒子は、チタン元素と、酸化物が屈折率1.95以上となる金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素（以下、「Met」とも略称する）との複合酸化物の粒子で、かつ該複合酸化物はCoイオン、Zrイオン、及びAlイオンから選ばれる金属イオンの少なくとも1種がドーピングされてなる。酸化物の屈折率が1.95以上となる金属酸化物の金属元素としては、Ta、Zr、In、Nd、Sb、Sn、及びBiが好ましい。特に、Ta、Zr、Sn、Biが好ましい。

複合酸化物微粒子の中のチタン元素の含有割合は、二酸化チタン (TiO_2) 換算で0.6～0.99質量比が好ましい。より好ましくは、0.7～0.95質量比であり、更には0.75～0.90質量比が好ましい。

複合酸化物微粒子は、ルチル、ルチル／アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造等の何らかの結晶構造を有することが好ましい。特に、高屈折率となるルチル構造が主成分であることが好ましい。

【0014】

複合酸化物微粒子は、Coイオン、Zrイオン、及びAlイオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンをドーピングした複合酸化物の粒子であり、ドーピングされる金属イオンとしては、CoイオンとZrイオンが好ましく、特にCoイオンが

好ましい。

複合酸化物にドーピングされる金属イオンの含有量は、複合酸化物を構成する全金属 $[Ti + Me t]$ 量に対して、25質量%を越えない範囲で含有することが屈折率維持の観点から好ましい。より好ましくは0.05~10質量%、さらに好ましくは0.1~5質量%、最も好ましくは0.3~3質量%である。

ドーピングした金属イオンは、金属イオン、金属原子の何れのもので存在してもよく、複合酸化物の表面から内部まで適宜に存在する。表面と内部との両方に存在することが好ましい。

ドーピング量が上記範囲において、波長380nm~600nmの範囲での透明性が良好であり、高屈折率で、且つ望ましくない光触媒活性を著しく抑制若しくは解消した高屈折率複合酸化物微粒子が得られる。ドーピング量により、該粒子の屈折率を1.98~2.60の範囲で調整可能であり、2.00~2.55の範囲に調整することが好ましい。

【0015】

高屈折率複合酸化物微粒子の一次粒子の質量平均径は1~200nmであることが好ましく、より好ましくは3~150nm、さらに好ましくは5~100nm、特に好ましくは10~80nmである。

微粒子の粒子径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。微粒子の比表面積は、15~400m²/gであることが好ましく、20~200m²/gであることがさらに好ましい。

【0016】

本発明の高屈折率複合酸化物微粒子には、目的により、屈折率及び透明性を妨げない範囲内で、さらに他の元素を含むこともできる。他の元素は、不純物として含んでいてもよく、限定されるものではない。他の元素の例には、Li、Be、B、Na、Mg、Si、K、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Mo、Cs、Ba、La、Hf、W、Tl、Pb、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等が挙げられる。例えば、Siを含有する少なくとも3元複合酸化物とすることで粒子の微粒子化と分散性が向上する。

【0017】

本発明に用いられる高屈折率複合酸化物は、従来公知の焼結法、ゾルゲル法、スパッタリング法、CVD法などによって合成することが出来る。例えば、田部浩三等編「金属酸化物と複合酸化物」(株)講談社、1978年刊行)、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp. 4158-4162 (1993)、特開平11-71103号公報、同11-228139号公報、同11-79746号公報、特開2002-206062号公報等に記載の内容が挙げられる。

【0018】

複合酸化物にCoイオン、Alイオン、Zrイオンのドーパントをドーピングする方法は、従来公知の方法を用いることができる。例えば、イオン注入法(例えば、権田俊一、石川順三、上条栄治編「イオンビーム応用技術」(株)シーエムシー、1989年刊行、青木 康、表面科学、Vol. 18, (5)、pp. 262、1998、安保正一等、表面科学、Vol. 20 (2)、pp. 60、1999等記載)や、特開平5-330825号公報、同11-263620号公報、特表平11-512336号公報、ヨーロッパ公開特許第0335773号公報等に記載の方法に従って製造できる。

【0019】

本発明の高屈折率複合酸化物微粒子は表面処理されていてもよい。表面処理は、無機化合物及び有機化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて、該粒子表面を改質して高屈折率複合酸化物粒子表面の濡れ性を調製し、有機溶媒中での微粒子化、高屈折率層形成用組成物中での分散性を容易にし、かつ分散安定性を向上することができる。これらの表面処理に用いる無機化合物の例には、コバルトを含有する無機化合物(CoO_2 , Co_2O_3 , Co_3O_4 など)、アルミニウムを含有する無機化合物(Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ など)、ジルコニウムを含有する無機化合物(ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$ など)、ケイ素を含有する無機化合物(SiO_2 など)等が含まれる。

表面処理に用いる有機化合物の例には、従来公知の金属酸化物や無機顔料等の無機フィラー類の表面改質剤を用いることができる。例えば、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」第一章(技術情報協会、2001年刊行)等に記載され

ている。

【0020】

より具体的には、高屈折率複合酸化物微粒子表面と親和性を有する極性基を有する有機化合物、カップリング化合物があげられる。高屈折率複合酸化物微粒子表面と親和性を有する極性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、スルホ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、環状酸無水物基、アミノ基等があげられ、分子中に少なくとも1種を含有する化合物が好ましい。例えば、長鎖脂肪族カルボン酸（例えばステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等）、ポリオール化合物（例えばペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ECH変性グリセロールトリアクリレート等）、ホスホノ基含有化合物（例えばEO（エチレンオキサイド）変性リン酸トリアクリレート等）、アルカノールアミン（エチレンジアミンEO付加体（5モル）等）が挙げられる。

カップリング化合物としては、従来公知の有機金属化合物が挙げられ、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。具体的には、例えば特開2002-9908号公報、同2001-310423号公報明細書中の段落番号「0011」～「0015」記載の化合物等が挙げられる。

【0021】

これらの表面処理では、2種類以上を併用することもできる。高屈折率複合酸化物微粒子表面を有機化合物及び／または有機金属化合物により処理して疎水性を付与するには、極性基を有する有機化合物及び／または有機金属化合物を有機溶剤中に溶解させておき、この溶液中に、無機化合物による表面処理を未だ施していないか或いはすでに施した高屈折率複合酸化物微粒子を分散させた後に有機溶剤を完全に蒸発除去する等により、粒子表面を被覆することにより行うことができる。

【0022】

本発明の複合酸化物微粒子は、これをコアとして無機化合物からなるシェルを形成するコア/シェル構造の微粒子として用いることもできる。シェルとしては

、Al、Si、Zrから選ばれる少なくとも1種の元素から成る酸化物が好ましい。具体的には、例えば特開2001-166104号公報記載の内容が挙げられる。

【0023】

高屈折率層に含有される上記内容の高屈折率複合酸化物微粒子の形状は特に限定されないが、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、針状あるいは不定形状等が挙げられる。

【0024】

(高屈折率複合酸化物微粒子の分散)

本発明の高屈折率層は、上記高屈折率複合酸化物粒子を分散剤を用いて分散して、高屈折率層用組成物を作製し、透明支持体または他の層の上に塗布・乾燥して形成することが好ましい。

高屈折率複合酸化物微粒子の分散に用いる分散剤は、複合酸化物微粒子表面と親和性を有する極性基を有する低分子化合物あるいは高分子化合物が好ましい。

極性基としては、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、オキシホスホノ基、 $-P(=O)(R)(OH)$ 基、 $-O-P(=O)(R)(OH)$ 基、スルホンアミド基、環状酸無水物含有基、アミノ基、四級アンモニウム基等が挙げられる。ここで前記基中のRは、炭素数1~18の炭化水素基を表す(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、ベンジル基、フェネチル基、シクロヘキシル基等)。前記の解離性プロトンを有する基はその塩であってもよい。アミノ基、四級アンモニウム基は、一級アミノ基、二級アミノ基または三級アミノ基のいずれでもよく、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、炭素原子数が1~12の脂肪族基(上記Rの基と同一の内容のもの等)であることが好ましい。また、三級アミノ基は、窒素原子を含有する環形成のアミノ基(例えば、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリジン環等)であってもよく、更に四級アンモニウム基はこれら環状アミノ基の四級アモニウム基であってもよい。特に炭素原子数が1~6のアルキ

ル基であることがさらに好ましい。

四級アンモニウム基の対イオンとしては、ハライドイオン、 PF_6 イオン、 SbF_6 イオン、 BF_4 イオン、及びスルホン酸イオン等が好ましい。

【0025】

上記極性基は、アニオン性基が好ましい。特に、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、オキシホスホノ基、及びこれらの基の塩が好ましく、カルボキシル基、ホスホノ基、及びオキシホスホノ基がより好ましい。

分散剤には、1分子中に複数種類の極性基が含有されていてもよい。

【0026】

分散剤は、さらに架橋性または重合性官能基を含有することが好ましい。ここで、「架橋性または重合性官能基」とは、重合して重合体を生成することができる官能性基であり、しかもポリマー鎖同士を短い重合連鎖で架橋させ得る官能基を指す。

架橋性または重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基（例えば（メタ）アクリロイル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基カルボニル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、チオエポキシ基、オキセタニル基、ビニルオキシ基、スピロオルトエステル基等）、重縮合反応性基（加水分解性シリル基等、N-メチロール基）等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基、エポキシ基が挙げられる。

具体的には、例えば特開 2001-310423 号公報明細書中の段落番号 [0013] ~ [0015] 記載の化合物等が挙げられる。尚、本発明の化合物はこれらに限定されるものではない。

【0027】

本発明の高屈折率層に用いる高屈折率複合酸化物微粒子の分散に用いる分散剤としては、高分子分散剤も好ましい。特に、アニオン性基と、架橋性または重合性官能基を含有する高分子分散剤が好ましい。

高分子分散剤の質量平均分子量 (M_w) は、特に限定されないが、 1×10^3 以上であることが好ましい。より好ましい M_w は、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、更に好ましくは $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ 、特に好ましくは $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$

である。

【0028】

高分子分散剤中の極性基、架橋性または重合性官能基は、高分子鎖の重合体主鎖の末端或いは重合体形成単位の側鎖（以後、「側鎖」と略称する場合もある）置換基として含有される。極性基は、重合体主鎖の末端及び／または側鎖に結合し、かつ該架橋性または重合性官能基は側鎖に有する高分子分散剤が好ましい。側鎖に極性基を導入する方法としては、例えばアニオン性基含有モノマー（例えば（メタ）アクリル酸、マレイン酸、部分エステル化マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、2-ホスホノオキシエチル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメルアンモニウム・PF₆イオン塩等）を重合させる方法、水酸基、アミノ基等を有するポリマーに対して酸無水物を作用させる方法等の高分子反応の利用によって合成できる。

【0029】

側鎖に極性基を有する分散剤において、極性基含有重合単位の組成は、全重合単位のうちの0.1～100質量%の範囲であり、好ましくは1～80質量%、特に好ましくは5～50質量%である。

一方、末端に極性基を導入する手法としては、極性基含有連鎖移動剤（例えばチオグリコール酸等）の存在下で重合反応を行なう手法、極性基含有重合開始剤（例えば和光純薬工業性V-501）を用いて重合反応を行なう手法、或いはハロゲン原子、水酸基、アミノ基等の反応性基を含有の連鎖移動剤や重合開始剤で重合反応後に高分子反応により導入する等によって合成できる。

特に好ましい分散剤は、側鎖にアニオン性基を有する分散剤である。

【0030】

架橋性または重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基（例えば（メタ）アクリル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、オキサタニル基、ビニ

ルオキシ基等)、重縮合反応性基(加水分解性シリル基等、N-メチロール基)等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基を有する基である。また、これらの架橋性または重合性官能基は、重合体主鎖から架橋性または重合性官能基までを連結する原子数(炭素原子、窒素原子、ケイ素原子等に置換する水素原子を除く)の総和が6個以上が好ましく、更には8個以上がより好ましい。これにより架橋反応或いは重合反応がより進行しやすくなる。

【0031】

本発明に係る分散剤は、上記架橋性または重合性官能基として、側鎖にエチレン性不飽和基を有する重合単位を有することが好ましい。側鎖にエチレン性不飽和基を有する重合単位の例としては、ポリ-1,2-ブタジエンおよびポリ-1,2-イソプレン構造あるいは、(メタ)アクリル酸のエステルまたはアミドの重合単位であって、それに特定の残基($-COOR$ または $-CONHR$ のR基)が結合しているものが利用できる。上記特定の残基(R基)の例としては、 $-(CH_2)_n-CR_1=CR_2R_3$ 、 $-(CH_2O)_n-CH_2CR_1=CR_2R_3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CR_1=CR_2R_3$ 、 $-(CH_2)_n-NH-CO-O-CH_2CR_1=CR_2R_3$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR_1=CR_2R_3$ および $-(CH_2CH_2O)_2-X$ ($R_1 \sim R_3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)、炭素原子数が1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基であり、 R_1 と R_2 または R_3 は互いに結合して環を形成してもよく、 n は1~10の整数であり、そしてXはジシクロペンタジエニル残基である)を挙げることができる。エステル残基の具体例には、 $-CH_2CH=CH_2$ (特開昭64-17047号公報記載のアリル(メタ)アクリレートのポリマーに相当)、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2-NHC(=O)-CH_2CH=CH_2$ および $-CH_2CH_2O-X$ (Xはジシクロペンタジエニル残基)が含まれる。アミド残基の具体例には、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2-Y$ (Yは1-シクロヘキセニル残基)および $-CH_2CH_2-OCO-CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-C(CH_3)=CH_2$ が含まれる。

【0032】

上記のエチレン性不飽和基を有する分散剤においては、その不飽和結合基にフリーラジカル(重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル

）が付加し、分子間で直接、または重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、分子間に架橋が形成されて硬化する。あるいは、分子中の原子（例えば不飽和結合基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0033】

側鎖に架橋性または重合性官能基を導入する方法は、例えば特開平3-249653号公報等に記載の内容が挙げられる。架橋性または重合性官能基の含有単位は、極性基含有重合単位以外の全ての重合単位を構成していてもよいが、好ましくは分散剤全重合単位のうちの1～80質量%であり、特に好ましくは3～60質量%である。

【0034】

本発明に係る分散剤は、極性基含有の重合成分、架橋性または重合性官能基を含有する重合成分以外の他の重合成分との共重合体であってもよい。共重合成分に関しては特に限定はされないが、分散安定性、他のモノマー成分との相溶性、形成皮膜の強度等種々の観点から選択される。好ましい例としては、メタアクリレート類、アクリレート類、カルボン酸ビニルエステル類、（メタ）アクリルアミド及びその誘導体類、スチレン及びその誘導体類、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0035】

本発明の好ましい分散剤の形態は特に制限はないが、ブロック共重合体またはランダム共重合体であることが好ましくコストおよび合成的な容易さからランダム共重合体であることが特に好ましい。

これらの好ましい分散剤の具体例として、例えば特開平11-153703号公報明細書中の段落番号「0023」～「0042」記載の内容が挙げられる。

分散剤の高屈折率複合酸化物微粒子に対する使用量は、1～50質量%の範囲であることが好ましく、5～30質量%の範囲であることがより好ましく、5～20質量%であることが最も好ましい。また、分散剤は2種類以上を併用してもよい。

【0036】

高屈折率複合酸化微粒子の分散は、上記した分散剤の存在下に分散媒体中に該微粒子を分散して行うことが好ましい。

分散媒体としては、沸点が60～170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール等）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル等）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、メチルクロロホルム等）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン等）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン等）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール、エチルセルソルブ、メチルカルビノール等）が挙げられる。単独での2種以上を混合して使用してもよい。好ましい分散媒体は、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ブタノールが挙げられる。

【0037】

高屈折率複合酸化物微粒子は、分散機を用いて分散することが好ましい。分散機の例には、サンドグライNDERミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ペップルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグライNDERミルおよび高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ボールミル、三本ロールミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

高屈折率複合酸化物微粒子は、分散媒体中でなるべく微細化されていることが好ましく、質量平均径は1～200 nmであることが好ましい。より好ましくは3～150 nmであり、さらに好ましくは5～100 nm、特に好ましくは10～80 nmである。

高屈折率複合酸化物微粒子を 200 nm 以下に微細化することで透明性を損なわない高屈折率層を形成できる。

高屈折率複合酸化物微粒子の高屈折率層における含有量は、高屈折率層の質量に対し 10～90 質量%であることが好ましく、より好ましくは 15～80 質量%、特に好ましくは 15～75 質量%である。高屈折率複合酸化物微粒子は高屈折率層内で二種類以上を併用してもよい。

分散処理終了後、高屈折率複合酸化物微粒子は、分散剤をも含んだ分散液として、高屈折率層形成用の塗布液の調製に用いられる。

【0038】

(高屈折率層のマトリックス)

高屈折率層は、高屈折率複合酸化物微粒子とマトリックスを少なくとも含有してなる。

本発明の好ましい態様によれば、高屈折率層のマトリックスは、①有機バインダー、または②加水分解性官能基含有する有機金属化合物、及びこの有機金属化合物の部分縮合物、の少なくともいずれかを含有する高屈折率層形成用組成物を塗布後に、硬化して形成される。

①有機バインダー

有機バインダーとしては、

(イ) 従来公知の熱可塑性樹脂、

(ロ) 従来公知の反応性硬化性樹脂と硬化剤との組み合わせ、または

(ハ) バインダー前駆体（後述する硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーなど）と重合開始剤との組み合わせ、から形成されるバインダーが挙げられる。

上記 (イ)、(ロ) または (ハ) のバインダー形成用成分と、高屈折率複合酸化物微粒子と分散剤を含有する分散液から高屈折率層形成用の塗布組成物が調製される。塗布組成物は、透明支持体上に塗布し、塗膜を形成した後、バインダー形成用成分に応じた方法で硬化され、高屈折率層が形成される。硬化方法は、バインダー成分の種類に応じて適宜選択され、例えば加熱及び光照射の少なくともいずれかの手段により、硬化性化合物（例えば、多官能モノマーや多官能オリゴ

マーなど)の架橋反応または重合反応を生起させる方法が挙げられる。なかでも、上記(ハ)の組み合わせを用いて光照射することにより硬化性化合物を架橋反応または重合反応させて硬化したバインダーを形成する方法が好ましい。

【0039】

更に、高屈折率層形成用の塗布組成物を塗布と同時にまたは塗布後に、高屈折率複合酸化物微粒子の分散液に含有される分散剤を架橋反応または重合反応させることが好ましい。

このようにして作製した高屈折率層中のバインダーは、例えば、前記した分散剤とバインダーの前駆体である硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーとが、架橋または重合反応し、バインダーに分散剤のアニオン性基が取りこまれた形となる。さらに、高屈折率層中のバインダーは、アニオン性基が無機微粒子の分散状態を維持する機能を有するので、架橋または重合構造がバインダーに皮膜形成能を付与して、高屈折率複合酸化物微粒子を含有する高屈折率層中の物理強度、耐薬品性、耐候性を改良することができる。

【0040】

上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩ビ酢ビ共重合体樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリメタアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、イミド樹脂等が挙げられる。

また、上記反応性硬化性樹脂としては、熱硬化型樹脂及び／又は電離放射線硬化型樹脂を使用することが好ましい。熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等が挙げられる。電離放射線硬化型樹脂としては、ラジカル重合性不飽和基(アクリロイルオキシ基、スチリル基、ビニルオキシ基等)及び／又はカチオン重合性基(エポキシ基、チオエポキシ基等)の官能基を有する樹脂で、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリ

エン樹脂等が挙げられる。

これらの反応性硬化性樹脂に必要な応じて、架橋剤（エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物、ポリアミン化合物、メラミン化合物等）、重合開始剤（アゾビス化合物、有機過酸化化合物、有機ハロゲン化合物、オニウム塩化合物、ケトン化合物等のUV光開始剤等）等の硬化剤、重合促進剤（有機金属化合物、酸化合物、塩基性化合物等）等の従来公知の化合物を加えて使用する。具体的には、例えば、山下晋三、金子東助「架橋剤ハンドブック」（大成社、1981年刊）に記載の化合物が挙げられる。

【0041】

以下、硬化したバインダーの好ましい形成方法である、上記（ハ）の組み合わせを用いて光照射により硬化性化合物を架橋または重合反応させて硬化したバインダーを形成する方法について、主に説明する。

光硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基としては、紫外線、電子線、あるいは放射線照射による重合性官能基が好ましく、中でも紫外線重合性官能基が特に好ましい。光硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基はラジカル重合性またはカチオン重合性のいずれでもよい。

【0042】

ラジカル重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニルオキシ基、スチリル基、アリル基等のエチレン性不飽和基等が挙げられ、中でも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

分子内に2個以上のラジカル重合性基を含有する多官能モノマーを含有することが好ましい。

ラジカル重合性多官能モノマーとしては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも2個有する化合物から選ばれることが好ましい。好ましくは、分子中に2～6個の末端エチレン性不飽和結合を有する化合物である。このような化合物群はポリマー材料分野において広く知られるものであり、本発明においては、これらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、またはそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつことができる。

ラジカル重合性モノマー例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が挙げられる。また、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類やアミド類と、単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類及びチオール類との反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0043】

脂肪族多価アルコール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサジオール、シクロヘキサントリオール、イノシットール、シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセリン等が挙げられる。これら脂肪族多価アルコール化合物と、不飽和カルボン酸との重合性エステル化合物（モノエステルまたはポリエステル）例として、例えば、特開2001-139663号公報明細書段落番号[0026]～[0027]記載の化合物が挙げられる。

【0044】

その他の重合性エステルの例としては、例えば、ビニルメタクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開平2-226149号等記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号記載のアミノ基を有するもの等も好適に用いられる。

【0045】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とから形成される重合性アミドの具体例としては、メチレンビスー（メタ）アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスー（メタ）アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス（メタ）アクリルアミド、キシリレンビス（メタ）アクリルアミド、特公昭54-21726号記載のシクロヘキシレン構造を有するもの等を挙げることができる。

【0046】

また、1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物（特公昭48-41708号公報等）、ウレタンアクリレート類（特公平2-16765号等）、エチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物（特公昭62-39418号等）、ポリエステルアクリレート類（特公昭52-30490号等）、更に、日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308頁（1984年）に記載の光硬化性モノマー及びオリゴマーも使用することができる。

これらラジカル重合性の多官能モノマーは、二種類以上を併用してもよい。

【0047】

次に、高屈折率層のバインダーの形成に用いることができるカチオン重合性基含有の化合物（以下、「カチオン重合性化合物」または「カチオン重合性有機化合物」とも称する）について説明する。

本発明に用いられるカチオン重合性化合物は、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応及び／または架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、エポキシ化合物、環状チオエーテル化合物、環状エーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などを挙げることができる。本発明では前記したカチオン重合性有機化合物のうちの1種を用いても2種以上を用いてもよい。

【0048】

カチオン重合性基含有化合物としては、1分子中のカチオン重合性基の数は2～10個が好ましく、特に好ましくは3～5個である。該化合物の分子量は300以下であり、好ましくは200～2000の範囲、特に好ましくは400～1500の範囲である。分子量が小さすぎると、皮膜形成過程での揮発が問題と

なり、大きすぎると、セルロースアシレートドープ組成物との相溶性が悪くなり好ましくない。

【0049】

上記エポキシ化合物としては脂肪族エポキシ化合物及び芳香族エポキシ化合物が挙げられる。

脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどを挙げることができる。さらに、前記のエポキシ化合物以外にも、例えば、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエンなどを挙げることができる。

また、脂環式エポキシ化合物としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、或いは不飽和脂環族環（例えば、シクロヘキセン、シクロペンテン、ジシクロオクテン、トリシクロデセン等）含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物等を挙げることができる。

また、芳香族エポキシ化合物としては、例えば少なくとも1個の芳香核を有する1価または多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のモノまたはポリグリシジルエーテルを挙げることができる。これらのエポキシ化合物として、例えば、特開平11-242101号明細書中の段落番号〔0084〕～〔0086〕記載の化合物、特開平10-158385号明細書中の段落番号〔0044〕～〔0046〕記載の化合物等が挙げられる。

これらのエポキシ化合物のうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシ化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0050】

環状チオエーテル化合物としては、上記のエポキシ環がチオエポキシ環となる化合物が挙げられる。

環状エーテルとしてのオキセタニル基を含有する化合物としては、分子中に含有されるオキセタニル基の数は1～10、好ましくは1～4である。これらの化合物は、エポキシ基含有化合物と併用することが好ましい。

具体的には、例えば特開2000-239309号明細書中の段落番号〔0024〕～〔0025〕に記載の化合物等が挙げられる。

スピロオルソエステル化合物としては、例えば特表2000-506908号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

ビニル炭化水素化合物としては、スチレン化合物、ビニル基置換脂環炭化水素化合物（ビニルシクロヘキサン、ビニルビシクロヘプテン等）、前記ラジカル重合性モノマーで記載の化合物（V1が-0-に相当の化合物）、プロペニル化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 32, 2895 (1994) 記載等）、アルコキシアレン化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 33, 2493 (1995) 記載等）、ビニル化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34, 1015 (1996)、特開2002-29162号等記載）、イソプロペニル化合物（Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34, 2051 (1996) 記載等）等を挙げることができる。

2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

また、本発明の多官能性化合物は、上記のラジカル重合性基及びカチオン重合性基から選ばれる少なくとも各1種を少なくとも分子内に含有する化合物を用いることが好ましい。例えば、特開平8-277320号明細書中の段落番号〔0031〕～〔0052〕に記載の化合物、特開2000-191737号明細書中の段落番号〔0015〕に記載の化合物等が挙げられる。本発明に供される化合物

は、これらの限定されるものではない。

【0051】

上記したラジカル重合性化合物とカチオン重合性化合物とを、ラジカル重合性化合物：カチオン重合性化合物の質量比で、90：10～20：80の割合で含有していることが好ましく、80：20～30：70の割合で含有していることがより好ましい。

【0052】

次に、前記（ハ）の組み合わせにおいて、バインダー前駆体と組み合わせて用いられる重合開始剤について詳述する。

重合開始剤としては、熱重合開始剤、光重合開始剤などが挙げられる。

上記熱重合開始剤としては、従来公知の有機過酸化化合物（例えば特開2001-139663号公報の段落番号〔0019〕に記載の化合物等）、アゾビス化合物、後述するオニウム化合物等が挙げられる。

光重合開始剤としては、光照射により、ラジカル若しくは酸を発生する化合物が挙げられる。本発明において用いられる光重合開始剤は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0053】

本発明において好適に用いられるラジカルを発生する重合開始剤は、光照射によりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を、開始、促進させる光重合開始剤である。

公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを、適宜、選択して用いることができる。また、ラジカルを発生する重合開始剤は、単独または2種以上を併用して用いることができる。

ラジカルを発生する重合開始剤としては、例えば、アミン化合物（特公昭44-20189号公報記載）、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン化合物（特開昭61-166544号公報記載）等が挙げられる。好ましくは、カルボニル化合物が挙げられる。

【0054】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924 (1969)、米国特許第3,905,815号明細書、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1 (No 3), (1970)」等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物：s-トリアジン化合物が挙げられる。より好適には、少なくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体が挙げられる。

【0055】

他の有機ハロゲン化合物の例として、特開平5-27830号公報中の段落番号【0039】～【0048】記載のケトン類、スルフィド類、スルホン類、窒素原子含有の複素環類等が挙げられる。

【0056】

上記カルボニル化合物としては、例えば、「最新 UV硬化技術」60～62ページ（（株）技術情報協会刊、1991年）、特開平8-134404号明細書の段落番号【0015】～【0016】、同11-217518号明細書の段落番号【0029】～【0031】に記載の化合物等が挙げられ、アセトフェノン系、ヒドロキシアセトフェノン系、ベンゾフェノン系、チオキサン系、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体、ベンジルジメチルケタール、アシルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

上記メタロセン化合物としては、チタノセン化合物（特開平5-83588号公報等）、鉄-アレーン錯体（特開平1-152109号公報等）、上記ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号、米国特許第4,622,286号等の各公報記載の化合物等、上記有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特許第2764769号、特開2002-116539号等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Pro

ceeding April 19-22, 1998, Chicago”等に記載の化合物があげられ、他の有機ホウ素化合物としての有機ホウ素遷移金属配位錯体（例えば特開平7-292014号公報等）等が挙げられる。

【0057】

これらのラジカル発生化合物は、一種のみを添加しても、二種以上を併用してもよい。添加量としては、光ラジカル重合性モノマーの全量に対し0.1～30質量%、好ましくは0.5～25質量%、特に好ましくは1～20質量%で添加することができる。この範囲において、高屈折率層形成用の塗布組成物の経時安定性が問題なく高い重合性となる。

【0058】

次に、光重合開始剤として用いることができる酸発生剤について詳述する。

酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている公知の酸発生剤、及びこれらの混合物等が挙げられる。

酸発生剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、ジスルホン化合物、オニウム化合物が挙げられる。有機ハロゲン化合物、ジスルホン化合物のこれらの具体例は、前記ラジカルを発生する化合物の記載と同様のものが挙げられる。

【0059】

オニウム化合物としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、イミニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アルソニウム塩、セレノニウム塩等が挙げられ、例えば特開2002-29162号明細書の段落番号〔0058〕～〔0059〕に記載の化合物等が挙げられる。特に好適に用いられる酸発生剤としては、オニウム塩が挙げられ、中でも、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、イミニウム塩が、光重合開始の光感度、化合物の素材安定性等の点から好ましい。

【0060】

オニウム塩の具体例としては、例えば、特開平9-268205号公報の段落番号〔0035〕に記載のアミル化されたスルホニウム塩、特開2000-71366号公報の段落番号〔0010〕～〔0011〕に記載のジアリールヨード

ニウム塩またはトリアリールスルホニウム塩、特開2001-288205号明細書の段落番号〔0017〕に記載のチオ安息香酸S-フェニルエステルのスルホニウム塩、特開2001-133696号公報の段落番号〔0030〕～〔0033〕に記載のオニウム塩等が挙げられる。

【0061】

酸発生剤の他の例としては、特開2002-29162号公報の段落番号〔0059〕～〔0062〕に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、光分解してスルホン酸を発生する化合物（イミノスルフォネート等）等の化合物が挙げられる。

【0062】

これらの酸発生剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの酸発生剤は、全重合性化合物の全質量100質量部に対し0.1～50質量%、好ましくは0.5～20質量%、特に好ましくは1～15質量%の割合で添加することができる。添加量が上記範囲であることが、高屈折率層形成用の塗布組成物の安定性、重合反応性等から好ましい。

【0063】

また、高屈折率層形成用の塗布組成物が、ラジカル重合性化合物とカチオン重合性化合物を併用する場合には、その合計質量に対して、ラジカル重合開始剤を0.5～10質量%及びカチオン重合開始剤を1～10質量%の割合で含有していることが好ましい。より好ましくは、ラジカル重合開始剤を1～5質量%、及びカチオン重合開始剤を2～6質量%の割合で含有する。

【0064】

光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、有機アミノ化合物（*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、*N*-フェニルグリシン等）、ホスフィン（トリー*n*-ブチルホスフィン等）、ミヒラーのケトン、チオキサントン等を挙げることができる。市販の光増感剤としては、日本化薬（株）製のKAYACURE（DMBI, EPA）などが挙げられる。

光重合反応は、高屈折率層の塗布および乾燥後、紫外線照射により行うことが好ましい。

【0065】

②加水分解可能な官能基を含有する有機金属化合物

本発明に用いる高屈折率層のマトリクスとして、加水分解可能な官能基を含有する有機金属化合物を用いてゾルゲル反応により塗布膜形成後に硬化された膜を形成することも好ましい。有機金属化合物としては、Si、Ti、Zr、Al等からなる化合物が挙げられる。加水分解可能な官能基な基としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基が挙げられ、特に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

好ましい有機金属化合物は、下記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物及びその部分加水分解物(部分縮合物)である。なお、一般式(1)で表される有機ケイ素化合物は、容易に加水分解し、引き続いて脱水縮合反応が生じることは良く知られた事実である。

【0066】

一般式(1) : $(R^a)_m - Si(X)_n$

一般式(1)中、 R^a は、置換もしくは無置換の炭素数1~30脂肪族基若しくは炭素数6~14アリール基を表す。Xは、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子等)、OH基、 OR^2 基、 $OCOR^2$ 基を表す。ここで、 R^b は置換もしくは無置換のアルキル基を表す。mは0~3の整数を表す。nは1~4の整数を表す。mとnの合計は4である。但し、mが0の場合は、Xは OR^2 基または $OCOR^2$ 基を表す。

一般式(1)において R^a の脂肪族基としては、好ましくは炭素数1~18(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ベンジル基、フェネチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル、ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基等)が挙げられる。より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは1~8のものである。

R^1 のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

【0067】

置換基としては特に制限はないが、ハロゲン（フッ素、塩素、臭素等）、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基（メチル、エチル、*i*-プロピル、プロピル、*t*-ブチル等）、アリール基（フェニル、ナフチル等）、芳香族ヘテロ環基（フリル、ピラゾリル、ピリジル等）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、*i*-プロポキシ、ヘキシルオキシ等）、アリールオキシ（フェノキシ等）、アルキルチオ基（メチルチオ、エチルチオ等）、アリールチオ基（フェニルチオ等）、アルケニル基（ビニル、1-プロペニル等）、アルコキシシリル基（トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等）、アシルオキシ基（アセトキシ、（メタ）アクリロイル等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（フェノキシカルボニル等）、カルバモイル基（カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*, *N*-ジメチルカルバモイル、*N*-メチル-*N*-オクチルカルバモイル等）、アシルアミノ基（アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、アクリルアミノ、メタクリルアミノ等）等が好ましい。

【0068】

これらの置換基うちで、更に好ましくは水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基、アルコキシシリル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基であり、特に好ましくはエポキシ基、重合性のアシルオキシ基（（メタ）アクリロイル）、重合性のアシルアミノ基（アクリルアミノ、メタクリルアミノ）である。またこれら置換基は更に置換されていても良い。

【0069】

R^2 は置換もしくは無置換のアルキルを表す。アルキル基中の置換基の説明は R^1 と同じである。

m は0～3の整数を表す。 n は1～4の整数を表す。 m と n の合計は4である。 m として好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは1である。 m が0の場合は、 X は OR^2 基または $OCOR^2$ 基を表す。

一般式（1）の化合物の含有量は、高屈折率層の全固形分の10～80質量%が好ましく、より好ましくは20～70質量%、特に好ましくは30～50質量%である。

【0070】

一般式(1)の化合物の具体例として、例えば特開2001-166104号公報段落番号[0054]～[0056]記載の化合物が挙げられる。

【0071】

高屈折率層において、有機バインダーは、シラノール基を有することが好ましい。バインダーがシラノール基を有することで、高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性がさらに改良される。

シラノール基は、例えば、高屈折率層形成用の塗布組成物を構成するバインダー形成成分として、バインダー前駆体（硬化性の多官能モノマー或多官能オリゴマーなど）や重合開始剤、高屈折率複合酸化物微粒子の分散液に含有される分散剤と共に、架橋性または重合性官能基を有する一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を該塗布組成物に配合し、この塗布組成物を透明支持体上に塗布して上記の分散剤、多官能モノマー或多官能オリゴマー、一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を架橋反応または重合反応させることによりバインダーに導入することができる。

シラノール基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は2～98mol%であることが好ましく、4～96mol%であることがさらに好ましく、6～94mol%であることが最も好ましい。

【0072】

本発明に係る有機金属化合物を硬化させるための加水分解・縮合反応は、触媒存在下で行われることが好ましい。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸類、シュウ酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどの無機塩基類、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基類、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタネートなどの金属アルコキシド類、 β -ジケトン類或いは β -ケトエステル類の金属キレート化合物類等が挙げられる。具体的には、例えば特開2000-275403号公報中の段落番号[0071]～[0083]記載の化合物等が挙げられる。

【0073】

これらの触媒化合物の組成物中の割合は、有機金属化合物に対し、0.01～50質量%、好ましくは0.1～50質量%、さらに好ましくは0.5～10質量%である。反応条件は有機金属化合物の反応性により適宜調節されることが好ましい。

【0074】

高屈折率層においてマトリックスは、本発明の複合酸化物微粒子の分散状態を維持若しくは良好とすることから、特定の極性基を有することも好ましい。特定の極性基としては、アニオン性基、アミノ基、及び四級アンモニウム基が挙げられる。アニオン性基、アミノ基及び四級アンモニウム基の具体例としては、前記分散剤について述べたものと同様のものが挙げられる。

【0075】

特定の極性基を有する高屈折率層のマトリックスは、例えば、高屈折率層形成用の塗布組成物に、高屈折率複合酸化物微粒子と分散剤を含む分散液を配合し、高屈折率層形成成分として、特定の極性基を有するバインダー前駆体（特定の極性基を有する硬化性の多官能モノマー或多官能オリゴマーなど）と重合開始剤の組み合わせ及び特定の極性基を有し、かつ架橋性または重合性官能基を有する一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の少なくともいずれかを配合し、さらに所望により特定の極性基と架橋性または重合性官能基とを有する単官能性モノマーを配合し、該塗布組成物を透明支持体上に塗布して上記の分散剤、単官能性モノマー、多官能モノマー或多官能オリゴマー及び／または一般式（1）で表される有機ケイ素化合物を架橋または重合反応させることにより得られる。

【0076】

特定の極性基を有する単官能性モノマーは、塗布組成物の中で無機微粒子の分散助剤として機能する。さらに、塗布後、分散剤、多官能モノマー或多官能オリゴマーと架橋反応、または、重合反応させてバインダーとすることで高屈折率層における無機微粒子の良好な分散性を維持し、物理強度、耐薬品性、耐候性に優れた高屈折率層を作製することができる。

アミノ基または四級アンモニウム基を有する単官能性モノマーの分散剤に対す

る使用量は、0.5～50質量%であることが好ましく、さらに好ましくは1～30質量%である。高屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に、架橋または重合反応によってバインダーを形成すれば、高屈折率層の塗布前に単官能性モノマーを有効に機能させることができる。

【0077】

また、本発明の高屈折率層のマトリックスとして、前記した有機バインダーの(イ)に相当し、従来公知の架橋性または重合性官能基を含有する有機ポリマーから硬化・形成されたものが挙げられる。高屈折率層形成後のポリマーが、さらに架橋または重合している構造を有することが好ましい。ポリマーの例には、ポリオレフィン（飽和炭化水素から成る）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂が含まれる。なかでも、ポリオレフィン、ポリエーテルおよびポリウレアが好ましく、ポリオレフィン及びポリエーテルがさらに好ましい。硬化前の有機ポリマーとしての質量平均分子量は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ が好ましく、より好ましくは $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ である。

【0078】

硬化前の有機ポリマーは、前記分散剤の項で記載した内容と同様の特定の極性基を有する繰返し単位と、架橋または重合構造を有する繰返し単位とを有する共重合体であることが好ましい。ポリマー中のアニオン性基を有する繰返し単位の割合は、全繰返し単位中の0.5～99質量%であることが好ましく3～95質量%であることがさらに好ましく、6～90質量%であることが最も好ましい。繰返し単位は、二つ以上の同じでも異なってもよいアニオン性基を有していてもよい。

シラノール基を有する繰返し単位を含む場合、その割合は、2～98mol%であることが好ましく、4～96mol%であることがさらに好ましく、6～94mol%であることが最も好ましい。

アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰返し単位を含む場合、その割合は、0.1～50質量%であることが好ましく、更には0.5～30質量%が好ましい。

【0079】

なお、シラノール基、アミノ基、及び四級アンモニウム基は、アニオン性基を有する繰り返し単位あるいは架橋または重合構造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。

ポリマー中の架橋または重合構造を有する繰り返し単位の割合は、1～90質量%であることが好ましく、5～80質量%であることがさらに好ましく、8～60質量%であることが最も好ましい。

【0080】

バインダーが架橋または重合してなるマトリックスは、高屈折率層形成用の塗布組成物を透明支持体上に塗布して、塗布と同時にまたは塗布後に、架橋または重合反応によって形成することが好ましい。

本発明の高屈折率層は、更に用途・目的によって適宜他の化合物を添加することが出来る。例えば、高屈折率層の上に低屈折率層を有する場合、高屈折率層の屈折率は透明支持体の屈折率より高いことが好ましく、高屈折率層に、芳香環、フッ素以外のハロゲン化元素（例えば、Br, I, Cl等）、S, N, P等の原子を含有すると有機化合物の屈折率が高くなることから、これらを含有する硬化性化合物などの架橋または重合反応で得られるバインダーも好ましく用いることができる。

高屈折率層の上に低屈折率層を構築して、反射防止膜を作製するためには、高屈折率層の屈折率は1.65～2.40であることが好ましく、より好ましくは1.75～2.20、特に好ましくは1.80～2.20である。

【0081】

高屈折率層には、前記の成分（無機微粒子、重合開始剤、光増感剤など）以外に、樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、カップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤、導電性の金属微粒子、などを添加することもできる。

また、高屈折率層は、後述する平均粒径0.2～10 μ mの粒子を含有させて防眩機能を付与した防眩層を兼ねることもできる。

高屈折率層の膜厚は用途により適切に設計することができる。高屈折率層を後述する光学干渉層として用いる場合、30～200 nmが好ましく、より好ましくは50～170 nm、特に好ましくは60～150 nmである。高屈折率層がハードコート層を兼ねる場合、0.5～10 μ mが好ましく、より好ましくは1～7 μ m、特に好ましくは2～5 μ mである。

【0082】

高屈折率層の塗布溶媒としては、水、有機溶媒から適宜選択して用いる。有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エステル類、アミド類、エーテル類、エーテルエステル類、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。具体的には、前記分散剤の項に記載の化合物と同様のものが挙げられる。好ましくはケトン溶媒（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）を主にした塗布溶媒系が好ましく、ケトン系溶媒の含有量が塗布組成物に含まれる全溶媒の10質量%以上であることが好ましい。好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上である。

高屈折率層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

高屈折率層のヘイズは、防眩機能を付与する粒子を含有しない場合、低いほど好ましい。5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下である。

高屈折率層は、前記透明支持体上に直接、または、他の層を介して構築することが好ましい。

【0083】

本発明において、高屈折率層は、透明基材フィルム上に高屈折率層形成用組成物をディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法やエクストルージョンコート法等の公知の薄膜形成方法で塗布し、乾燥後、光照

射及び／または加熱することにより作製することができる。好ましくは、光照射による硬化が、迅速硬化から有利である。更には、光硬化処理の後半で加熱処理することも好ましい。

【0084】

本発明の高屈折率層は、反射防止膜、偏光板などに用いられる。これらの用途において、高屈折率層を有する側には、耐擦傷性、防汚性を有する最外層を構築することが好ましい。以下、最外層について説明する。

最外層の耐擦傷性を大きく向上させる手段として表面への滑り性付与が有効で、含シリコン化合物の導入、含フッ素化合物の導入等の薄膜層の従来公知の手段を適用できる。

含フッ素化合物の屈折率は1.35～1.50であることが好ましい。より好ましくは1.36～1.47である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を35～80質量%の範囲で含むことが好ましい。

【0085】

含フッ素化合物には、含フッ素ポリマー、含フッ素界面活性剤、含フッ素エーテル、含フッ素シラン化合物等が挙げられる。具体的には、例えば特開平9-222503号公報明細書段落番号[0018]～[0026]、同11-38202号公報明細書段落番号[0019]～[0030]、同2001-40284号公報明細書段落番号[0027]～[0028]等の記載の化合物等が挙げられる。

【0086】

含フッ素ポリマーとしてフッ素原子を含む繰り返し構造単位、架橋性または重合性官能基を含む繰り返し構造単位、それ以外の置換基からなる繰り返し構造単位（「その他の繰り返し構造単位」と称する）からなる共重合体が好ましい。架橋性または重合性官能基は、前記高屈折率層の場合のものと同様のものが挙げられる。その他の繰り返し構造単位としては、塗布溶剤可溶化のために炭化水素系共重合成分が好ましく、50%程度導入した含フッ素ポリマーが好ましい。この際には、含シリコン化合物と組み合わせることが好ましい。

含シリコン化合物としてはポリシロキサン構造を有する化合物が好ましく、

高分子鎖中に硬化性官能基あるいは重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有するものが好ましい。例えば、上市品のサイラプレーン（チッソ（株）製等）等の反応性シリコーン、特開平11-258403号公報に記載のポリシロキサン構造の両末端にシラノール基含有の化合物等が挙げられる。

架橋性または重合性官能基を有する含フッ素ポリマーの架橋または重合反応は、最外層を形成するための塗布組成物を塗布と同時にまたは塗布後に光照射や加熱することにより実施することが好ましい。重合開始剤、増感剤等は、前記高屈折率層で使用のものと同様のものが挙げられる。

【0087】

また、高屈折率層のマトリックスとして、シランカップリング剤（例えば、前記の一般式（1）の化合物等）と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを縮合反応で硬化するゾルゲル硬化物も好ましい。

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解の縮合物（特開昭58-142958号公報、同58-147483号公報、同58-147484号公報等記載の化合物）、特開平9-157582号公報記載のパーフルオロアルキル基含有シランカップリング剤、フッ素含有長鎖基であるポリ「パーフルオロアルキルエーテル」基を含有するシリル化合物（特開2000-117902号公報、同001-48590号公報、同2002-53804号公報記載の化合物等）等が挙げられる。

併用する触媒は、前記高屈折率層の場合に記載の化合物が挙げられる。

最外層は、上記以外の添加剤として充填剤（例えば、無機微粒子や有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤（ジメチルシリコンなどのシリコン化合物等）、界面活性剤等を含有することができる。特に、無機微粒子、シランカップリング剤、滑り剤を含有することが好ましい。

無機微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）等の低屈折率化合物が好ましい。特に好ましくは、二酸化珪素（シリカ）である。無機微粒子の一次粒子の質量平均径は、1～150nmであることが好ましく、1～100nmであることがさらに好ましい。最外層において無機微粒子は、より微細に分散されていることが好

ましい。

【0088】

最外層は、表面の動摩擦係数が0.25以下であることが好ましい。ここで記載した動摩擦係数は、直径5mmのステンレス剛球に0.98Nの荷重をかけ、速度60cm/分で表面を移動させたときの、表面と直径5mmのステンレス剛球の間の動摩擦係数をいう。好ましくは0.17以下であり、特に好ましくは0.15以下である。

また、最表面の水に対する接触角が90°以上であることが好ましい。更に好ましくは95°以上であり、特に好ましくは100°以上である。

【0089】

[反射防止膜]

本発明の高屈折率層は、反射防止膜を形成するのに好適に利用できる。本発明の高屈折率層は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる層（光透過層）を二層以上積層してなる多層型反射防止膜のうちの少なくとも一層として用いることができる。本発明の高屈折率層は、反射防止膜の主として高屈折率層、中屈折率層として用いられるが、高屈折率ハードコート層或いは高屈折率防眩性層として用いることもできる。なお、多層型反射防止膜の中で最も屈折率の高い層を高屈折率層と称し、最も屈折率の低い層を低屈折率層と称し、それ以外の中間的な屈折率を有する層を中屈折率層と称する。

【0090】

(低屈折率層)

低屈折率層は前記の最外層を兼ねてもよいし、最外層の下層に位置していてもよい。

低屈折率層が前記の最外層を兼ねる場合、最外層について既に述べたことを適用することができる。低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は、含ケイ素化合物を含むことが好ましい。

また、低屈折率層の屈折率は1.20～1.55である。好ましくは1.30～1.50、より好ましくは1.35～1.48、特に好ましくは1.40～1.48である。

低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は塗布法または気相法（真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等）により形成することができる。安価に製造できる点で、塗布法が好ましい。低屈折率層の膜厚は、30～200 nmであることが好ましく、50～150 nmであることがさらに好ましく、60～120 nmであることが最も好ましい。

低屈折率層のヘイズは、防眩機能を付与する粒子を含有しない場合、低いほど好ましい。5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが特に好ましい。

低屈折率層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、JIS K5400に従うテーパー試験での摩耗量、表面の動摩擦係数、水との接触角は、最上層と同様の性能が好ましい。

【0091】

（ハードコート層）

ハードコート層は、反射防止膜に物理強度を付与するために、透明支持体の表面に設ける。特に、透明支持体と前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。

ハードコート層は、光及び／または熱の硬化性化合物の架橋反応、または、重合反応により形成されることが好ましい。例えば、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、多官能モノマーや多官能オリゴマー或いは加水分解性官能基含有の有機金属化合物を含む塗布組成物を透明支持体上に塗布し、硬化性化合物を架橋反応、または、重合反応させることにより形成することができる。

硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、また加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。

これらの化合物の具体例としては、高屈折率層で例示したと同様のものが挙げられる。

【0092】

ハードコート層は、一次粒子の平均粒径が300 nm以下の無機微粒子を含有

することが好ましい。より好ましくは $10 \sim 150 \text{ nm}$ であり、さらに好ましくは $20 \sim 100 \text{ nm}$ である。ここでいう平均粒径は質量平均径である。一次粒子の平均粒径を 200 nm 以下にすることで透明性を損なわないハードコート層を形成できる。

無機微粒子はハードコート層の硬度を高くすると共に、塗布層の硬化収縮を抑える機能がある。また、ハードコート層の屈折率を制御する目的にも添加される。

ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば特開 2002-144913 号公報、同 2000-9908 号公報、WO0/46617 号公報等に記載の内容のものが挙げられる。

【0093】

ハードコート層における無機微粒子の含有量は、ハードコート層の全質量に対し $10 \sim 90$ 質量%であることが好ましく、より好ましくは $15 \sim 80$ 質量%である。

前記したように、反射防止膜の高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。高屈折率層がハードコート層を兼ねる場合、本発明の高屈折率層で記載した手法を用いて複合酸化物微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

【0094】

ハードコート層は、さらに後述する平均粒径 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子を含有させて防眩機能を付与した防眩層を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.7 \sim 5 \mu\text{m}$ である。

【0095】

ハードコート層の強度は、JIS K5400 に従う鉛筆硬度試験で、H 以上であることが好ましく、2H 以上であることがさらに好ましく、3H 以上であることが最も好ましい。

また、JIS K5400 に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量

が少ないほど好ましい。

【0096】

(透明支持体)

透明支持体としては、プラスチックフィルムであることが好ましい。透明支持体の膜厚は、特に限定されるものではないが、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $30 \sim 150 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $40 \sim 120 \mu\text{m}$ である。透明支持体の光透過率は、好ましくは80%以上、より好ましくは86%以上である。透明支持体のヘイズは、好ましくは2.0%以下、より好ましくは1.0%以下である。透明支持体の屈折率は、 $1.4 \sim 1.7$ であることが好ましい。

透明支持体を構成するプラスチックフィルムとしては、例えばセルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトン等が挙げられる。なかでも、トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが好ましく、液晶表示装置に用いる場合、トリアセチルセルロースが特に好ましい。

【0097】

透明支持体がトリアセチルセルロースフィルムの場合、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解することで調整したトリアセチルセルロースドープを単層流延、複数層共流延の何れかの流延方法により作製したトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。製膜方法としては、例えば発明協会公開技法（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）の22頁～30頁等に記載の方法を用いることができる。



透明支持体には、用途に応じた種々の添加剤（例えば、例えば、可塑剤、微粒子、紫外線防止剤、劣化防止剤、光学異方性コントロール剤、剥離剤、赤外線吸収剤等）を添加してもよい。これら添加剤の添加量は、透明支持体の 0.01～20 質量%であることが好ましく、更に 0.05～10 質量%が好ましい。これらの詳細は、発明協会公開技法（公技番号 2001-1745、2001 年 3 月 15 日発行、発明協会）の 16 頁～22 頁に詳細に記載されている素材が好ましく用いられる。

【0098】

透明支持体は、表面処理を実施してもよい。表面処理の例には、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、酸処理、オゾン酸化処理及びアルカリ処理が含まれる。グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理および火焰処理が好ましく、グロー放電処理、コロナ放電処理及びアルカリ処理が特に好ましい。

【0099】

（反射防止膜のその他の層）

より優れた反射防止性能を有する反射防止膜を作製するために、透明支持体と高屈折率層の間に、高屈折率層の屈折率と透明支持体の屈折率の間の屈折率を有する中屈折率層を設けることが好ましい。

中屈折率層は、本発明の高屈折率層において記載したのと同様に作製することが好ましく、屈折率の調整には皮膜中の無機微粒子の含有率を制御することで可能である。

反射防止膜には、以上に述べた以外の層を設けてもよい。例えば、接着層、シールド層、滑り層、帯電防止層、プライマー層等を設けてもよい。シールド層は電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

【0100】

また、反射防止膜を液晶表示装置に適用する場合、視野角特性を改良する目的で、平均粒径が 0.1～10 μm の粒子を添加したアンダーコート層を新たに構築することができる。ここでいう平均粒径は、二次粒子（粒子が凝集していない

場合は一次粒子)の質量平均径である。粒子の平均粒径は、好ましくは0.2～5.0 μm 、更に好ましくは0.3～4.0 μm であり、防眩層で記載した無機粒子と有機粒子が挙げられる。

粒子の屈折率は1.35～1.80であることが好ましく、より好ましくは1.40～1.75である。

アンダーコート層は、ハードコート層と透明支持体の間に構築することが好ましい。また、ハードコート層を兼ねることもできる。

アンダーコート層に平均粒径が0.1～10 μm の粒子を添加する場合、アンダーコート層のヘイズは3～60%であることが好ましい。より好ましくは、5～50%である。

【0101】

(反射防止膜の形成法等)

本発明において反射防止膜を構成する各層は、塗布法により作製したものが好ましい。塗布で形成する場合、各層は前記の高屈折率層で記載の塗布方法により作製することができる。また、2層以上を同時に塗布してもよい(例えば、原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)等に記載)。塗布法としては、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法が好ましい。

また、反射防止膜の各層には、更に用途・目的によって他の化合物を添加してもよい。樹脂、分散剤、界面活性剤、帯電防止剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤(顔料、染料)、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤等が挙げられる。

【0102】

(反射防止膜の物性)

本発明において反射防止膜(反射防止膜)は、高屈折層を有する側の最表面の動摩擦係数は0.25以下であることが好ましい。ここで記載した動摩擦係数は、直径5mmのステンレス剛球に0.98Nの荷重をかけ、速度60cm/分で高屈折率層を有する側の表面を移動させたときの、高屈折率層を有する側の表面と直径5mmのステンレス剛球の間の動摩擦係数をいう。好ましくは0.17以

下であり、特に好ましくは0.15以下である。

また、反射防止膜は、高屈折率層を有する側の最表面の水に対する接触角が90°以上であることが好ましい。更に好ましくは95°以上であり、特に好ましくは100°以上である。

反射防止膜が防眩機能を持たない場合、ヘイズは低いほど好ましい。

反射防止膜が防眩機能を有する場合、ヘイズは、0.5～50%であることが好ましく、1～40%であることがさらに好ましく、1～30%であることが最も好ましい。

【0103】

[反射防止膜の表面凹凸]

本発明の反射防止膜は、高屈折率層を有する側の表面に凹凸を形成し、防眩性を付与することもできる。

防眩性は表面の平均表面粗さ(Ra)と相関している。表面の凹凸は100cm²の面積の中からランダムに1mm²を取り出し、取り出した表面の1mm²の面積当たり、平均表面粗さ(Ra)が0.01～0.4μmであることが好ましく、より好ましくは0.03～0.3μm、更に好ましくは0.05～0.25μm、特に好ましくは0.07～0.2μmである。

平均表面粗さ(Ra)に関しては、テクノコンパクトシリーズ⑥(表面粗さの測定・評価法、著者;奈良次郎、発行所;(株)総合技術センター)に記載されている。

【0104】

本発明の反射防止膜の表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡(AFM)により評価することが出来る。

表面の凹凸の形成法としては公知の手法が用いられる。本発明では、フィルムの表面に高い圧力で凹凸の形状を有する版を押し当てる(例えば、特開2000-329905号公報に記載のエンボス加工)ことにより形成する手法、また、反射防止膜上のいずれかの層に粒子を含有させて防眩層とし、反射防止膜の表面に凹凸を形成する手法が好ましい。

反射防止膜のいずれかの層に粒子を含有させて防眩層を形成する場合、防眩層

に用いる粒子としては、平均粒径が $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子が好ましい。ここでいう平均粒径は、二次粒子（粒子が凝集していない場合は一次粒子）の質量平均径である。

粒子としては、無機粒子と有機粒子が挙げられる。これらの具体例としては、例えば特開 2001-33625 号公報明細書段落番号 [0014] に記載の化合物が挙げられる。

粒子の屈折率は $1.35 \sim 1.80$ であることが好ましく、より好ましくは $1.40 \sim 1.75$ 、さらに好ましくは $1.45 \sim 1.75$ である。

防眩性を付与する粒子は、反射防止膜上に構築されたいずれかの層に含有させることができ、好ましくはハードコート層、低屈折率層、高屈折率層であり、特に好ましくはハードコート層、高屈折率層である。複数の層に添加してもよい。

【0105】

[反射防止膜の構成]

本発明の高屈折率層は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる層（光透過層）を二層以上積層してなる多層型反射防止膜のうちの一層あるいは二層以上を構成する。

2層積層から成る反射防止膜は、透明支持体、高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成を有する。透明支持体、高屈折率層及び低屈折率層は以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率 $>$ 透明支持体の屈折率 $>$ 低屈折率層の屈折率

また、透明支持体と高屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、前記のような高屈折率ハードコート層或いは防眩性高屈折率層と低屈折率層からなってもよい。

【0106】

少なくとも3層積層から成る反射防止膜は、透明支持体、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成を有する。透明支持体、中屈折率層、高屈折率層及び低屈折率層は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率 $>$ 中屈折率層の屈折率 $>$ 透明支持体の屈折率 $>$ 低屈折率層の屈折率

また、透明支持体と中屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、前記のような中屈折率ハードコート層、高屈折率層及び低屈折率層からなってもよい。

このような多層構成における各層は、特開 2001-188104 号公報に記載されているよう各層の膜厚と可視光波長の関係をそれぞれ満足することがより優れた反射防止性能を有する反射防止膜を作製できる点で好ましい。

尚、ここで記載した高屈折率、中屈折率、低屈折率とは層相互の相対的な屈折率の高低をいう。

ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層に、平均粒径が $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子を含有させて、防眩機能を有する反射防止膜を作製することも好ましい。

また、低屈折率層が無機化合物層からなる場合には、前記の防汚性層を最上層として設けることが好ましい。

【0107】

[偏光板]

本発明の好ましい偏光板は、偏光膜の保護フィルム（偏光板用保護フィルム）の少なくとも一方に、本発明の反射防止膜を有する。偏光板用保護フィルムは、上記のように、高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち偏光膜と貼り合わせる側の表面の水に対する接触角が 40° 以下であることが好ましい。

本発明の反射防止膜を偏光板用保護フィルムとして用いることにより、反射防止機能を有する偏光板が作製でき、大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

また、本発明の反射防止膜を偏光板用保護フィルムの一方に、後述する光学異方性のある光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムのもう一方に用いた偏光板を作製することにより、さらに、液晶表示装置の明室でのコントラストを改良し、上下左右の視野角が非常に広げることができる偏光板を作製できる。

【0108】

(偏光板用保護フィルム)

本発明の反射防止膜を偏光膜の保護フィルム（偏光板用保護フィルム）として

用いる場合、高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち偏光膜と貼り合わせる側の表面、の水に対する接触角が 40° 以下として、偏光膜との接着性を充分とすることが好ましい。

この場合、透明支持体としては、トリアセチルセルロースフィルムを用いることが特に好ましい。

【0109】

本発明における偏光板用保護フィルムを作製する手法としては、下記2つの手法が挙げられる。

- (1) 鹼化処理した透明支持体の一方の面に上記の各層（例、高屈折率層、ハードコート層、最外層など）を塗設する手法。
- (2) 透明支持体の一方の面に上記の各層（例、高屈折率層、ハードコート層、低屈折率層、最外層など）を塗設した後、偏光膜と貼り合わせる側を鹼化処理する手法。

さらにまた、反射防止膜の偏光膜と貼り合わせる側の透明支持体の表面に鹼化処理液を塗布して、偏光膜と貼り合わせる側を鹼化処理することもできる。

【0110】

本発明の反射防止膜の透明支持体の表面の親水化処理は、公知の方法で行うことができる。例えば、アルカリ液の中に透明支持体、または、反射防止膜を適切な時間浸漬或いはアルカリ液を塗布して鹼化処理するのが好ましい。

アルカリ液及び処理は、特開2002-82226号公報、WO02/46809号公報に記載の内容が挙げられる。鹼化処理のフィルム表面の水に対する接触角が 45° 以下になるように実施することが好ましい。

偏光板用保護フィルムは、透明支持体の親水化された表面を偏光膜と接着させて使用する。

【0111】

偏光板用保護フィルムは、光学性能（反射防止性能、防眩性能など）、物理性能（耐擦傷性など）、耐薬品性、防汚性能（耐汚染性など）、耐候性（耐湿熱性、耐光性）において、本発明の反射防止膜で記載した性能を満足することが好ましい。

【0112】

(光学補償フィルム)

光学補償フィルム（位相差フィルム）は、液晶表示画面の視野角特性を改良することができる。

光学補償フィルムとしては、公知のものを用いることができるが、視野角を広げるという点では、特開 2001-100042 号公報に記載されているディスコティック構造単位を有する化合物からなる光学異方性層を有し、該ディスコティック化合物と支持体とのなす角度が層の深さ方向において変化していることを特徴とする光学補償フィルムが好ましい。

該角度は光学異方性層の支持体面側からの距離の増加とともに増加していることが好ましい。

光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムとして用いる場合、偏光膜と貼り合わせる側の表面が酸化处理されていることが好ましく、前記のアルカリ酸化处理に従って実施することが好ましい。

また、光学異方性層が更にセルロースエステルを含んでいる態様、光学異方性層と透明支持体との間に配向層が形成されている態様も好ましい。

【0113】

[画像表示装置]

反射防止膜は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用することができる。反射防止膜は、反射防止膜の透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。

【0114】

本発明に用いる反射防止膜、及び、偏光板は、ツイステッドネマチック（TN）、スーパーツイステッドネマチック（STN）、バーティカルアライメント（VA）、インプレインスイッチング（IPS）、オプティカリーコンペンセイトッドベンドセル（OCB）等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

また、透過型または半透過型の液晶表示装置に用いる場合には、市販の輝度向

上フィルム（偏光選択層を有する偏光分離フィルム、例えば住友 3M（株）製の D-B E F など）と併せて用いることにより、さらに視認性の高い表示装置を得ることができる。

また、 $\lambda/4$ 板と組み合わせることで、反射型液晶用の偏光板や、有機 E L デ스플레이用表面保護板として表面および内部からの反射光を低減するのに用いることができる。

【0115】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによって限定して解釈されるものではない。

【0116】

〔実施例 1-1〕

（ハードコート層用塗布液の調製）

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（D P H A、日本化薬（株）製）315.0 g に、シリカ微粒子のメチルエチルケトン分散液（M E K - S T、固形分濃度 30 質量%、日産化学（株）製）450.0 g、メチルエチルケトン 15.0 g、シクロヘキサノン 220.0 g、光重合開始剤（イルガキュア 907、日本チバガイギー（株）製）16.0 g、を添加して攪拌した。孔径 0.4 μ m のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用の塗布液を調製した。

【0117】

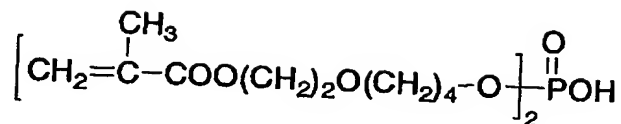
（高屈折率複合酸化物微粒子分散液（P L 1-1）の調製）

ドーブにより C o イオンを 3 質量% 含有する T i と Z r の複合酸化物 [T i / T i + Z r = 0.80 質量比（酸化物換算）] 微粒子（P-1）218 g に、下記構造の分散剤（D-1）38.6 g、重合禁止剤 t-ブチルヒドロキノン 0.5 g、及びメチルイソブチルケトン 702 g を添加してダイノミルにより分散し、質量平均径 65 nm の高屈折率複合酸化物微粒子分散液（P L 1-1）を調製した。

【0118】

【化1】

分散剤(D-1)



【0119】

(中屈折率層用塗布液の調製)

上記の高屈折率複合酸化物微粒子分散液 (PL1-1) 88.9 g に、DPH A、58.4 g、イルガキュア907、3.1 g、光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬 (株) 製) 1.1 g、メチルエチルケトン 482.4 g、およびシクロヘキサノン 1869.8 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の塗布液を調製した。

【0120】

(高屈折率層用塗布液の調製)

上記の高屈折率複合酸化物微粒子分散液 (PL1-1) 586.8 g に、DPHA、47.9 g、イルガキュア907、4.0 g、カヤキュア-DETX、1.3 g、メチルエチルケトン 455.8 g、およびシクロヘキサノン 1427.8 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

【0121】

(低屈折率層用塗布液の調製)

屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (オプスター JN7228、固形分濃度 6 質量%、JSR (株) 製) を溶媒置換して、熱架橋性フッ素ポリマーの固形分濃度 10 質量% のメチルイソブチルケトン溶液を得た。上記、熱架橋性フッ素ポリマー溶液 56.0 g にシリカ微粒子のメチルエチルケトン分散液 (MEK-ST、固形分濃度 30 質量%、日産化学 (株) 製) 8.0 g、下記シラン化合物を 1.75 g、およびメチルイソブチルケトン 73.0 g、シクロヘキサノン 33.0 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

【0122】

(シラン化合物の調製)

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103、信越化学工業 (株) 製) 161 g、シュウ酸 123 g、エタノール 415 g を加え混合したのち、70℃で4時間反応させた後、室温まで冷却し、硬化性組成物として透明なシラン化合物を得た。

【0123】

(反射防止膜の作製)

膜厚 80 μm のトリアセチルセルロースフィルム (TD-80UF、富士写真フイルム (株) 製) 上に、ハードコート層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら160 W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイ格拉フィックス (株) 製) を用いて、照度 400 mW/cm²、照射量 300 mJ/cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ 3.5 μm のハードコート層を形成した。

ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240 W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイ格拉フィックス (株) 製) を用いて、照度 550 mW/cm²、照射量 600 mJ/cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層 (屈折率 1.65、膜厚 67 nm) を形成した。

【0124】

中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240 W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイ格拉フィックス (株) 製) を用いて、照度 550 mW/cm²、照射量 600 mJ/cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層 (屈折率 1.94、膜厚 105 nm) を形成した。

【0125】

高屈折率層の上に、低屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度550mW/cm²、照射量600mJ/cm²の紫外線を照射し、120℃で10分間加熱して、低屈折率層（屈折率1.43、膜厚86nm）を形成した。このようにして、反射防止膜（反射防止膜）を作製した。

【0126】

[比較例1-A]

（反射防止膜の作製）

実施例1-1の複合酸化物微粒子の代わりに、酸化アルミニウムとステアリン酸で表面処理したTiとZrの複合酸化物[Ti/Ti+Zr=0.80質量比（酸化物換算）]微粒子を用いた。それ以外は、実施例1-1と全く同様にして反射防止膜を作製した。

【0127】

（反射防止膜の評価）

作製した各反射防止膜について、以下の項目の評価を行った。結果を表1に示す。

（1）ヘイズの評価

ヘイズメーター（NHD-1001DP、日本電色工業（株）製）を用いて、反射防止膜のヘイズを評価した。

（2）反射率の評価

分光光度計（V-550、ARV-474、日本分光（株）製）を用いて、380～780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。450～650nmの波長範囲における平均反射率を求めた。

（3）耐候試験

サンシャインウエザーメーター（S-80、スガ試験機（株）製）を用いて、サンシャインカーボンアーク灯、相対湿度60%、350時間の条件で耐候試験を行った。露光前後における反射防止膜の白化の程度を観察して、以下の3段階

で評価した。

A: 目視で変化が全く認められなかった

B: 目視で変化が少し認められた

C: 目視で変化が顕著に認められた

【0128】

(4) 密着性の評価

上記(3)の試験後の露光後の各反射防止膜を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した。

各反射防止膜の高屈折率層を有する側の表面において、カッターナイフで碁盤目状に縦11本、横11本の切り込みを入れて合計100個の正方形の升目を刻み、日東電工(株)製のポリエステル粘着テープ(NO. 31B)における密着試験を同じ場所で繰り返し3回行った。剥がれの有無を目視で観察し、下記の4段階評価を行った。

◎: 100升において剥がれが全く認められなかったもの

○: 100升において剥がれが認められたものが2升以内のもの

△: 100升において剥がれが認められたものが10～30升のもの

×: 100升において剥がれが認められたものが10升をこえたもの

(5) 鉛筆硬度の評価

前記露光前後の反射防止膜を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS S6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS K5400に規定される鉛筆硬度の評価方法に従い、1kg加重における鉛筆硬度を評価した。

(6) スチルウール擦り耐性の評価

前記露光前後の反射防止膜において、#0000のスチルウールに1Kg/cm²の荷重をかけ、10往復したときの傷の状態を観察して、以下の3段階で評価した。

A: 傷が全く付かない

B: 少し傷が付くが見えにくい

C: 顕著に傷が付く

【0129】

【表1】

	実施例1-I	比較例1-A
ヘイズ	0.3%	0.3%
反射率	1.0%	1.1%
耐候性	露光前	A
	露光後	A
密着性(露光後)	◎	×
鉛筆硬度(露光後)	3H	1H以下
擦り耐性(露光後)	A	C

【0130】

本発明の実施例1-I及び比較例1-Aともに、フェードメーターによる耐候テスト前のサンプルの反射防止膜としての光学特性及び機械的強度は良好であった。

更に、耐候試験後の試料を評価したところ、実施例1-Iはフィルムの白化が全く見られず、且つ、密着性、鉛筆硬度、擦り耐性の各項目ともテスト前の試料の性能を維持し、良好であった。

一方、比較例1-Aは、フィルムの白化が著しく生じ、又、密着性、鉛筆硬度、擦り耐性が劣化し、実用に供じ得ないものとなった。

以上のように、本発明のものは、耐候性に極めて優れた、良好な反射防止膜である。

【0131】


更に、本発明の反射防止膜の表面の水との接触角は101度であり、動摩擦係数は0.08であった。これらの測定は以下のようにして行った。

(7) 接触角の評価

反射防止膜を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した。反射防止膜の低屈折率層を有する側の表面の水に対する接触角を評価した。

(8) 動摩擦係数の評価

反射防止膜の低屈折率層を有する側の表面の滑り性の指標として動摩擦係数を評価した。動摩擦係数は試料を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、動摩擦係数測定機(HEIDON-14)で、直径5mmのステンレス



剛球を用い、荷重 100 g、速度 60 cm/分で測定した。

【0132】

[実施例 1-2] ~ [実施例 1-4]

実施例 1-1 において、高屈折率複合酸化物微粒子分散液 (PL 1-1) の代わりに、下記内容の各高屈折率複合酸化物微粒子分散液 (PL 1-2 ~ PL 1-4) を用いた他は、実施例 1-1 と同様にして、反射防止膜を作製した。

尚、各高屈折率複合酸化物微粒子分散液 (PL 1-2 ~ PL 1-4) 中の分散粒子の平均粒子径は、60 ~ 90 nm の範囲で単分散性良好なものであった。

【0133】

【表2】

実施例	複合酸化物 粒子分散液	複合酸化物微粒子 (質量比)	ドーパ金属イオン ドーパ量(質量%)	分散剤(質量比)
1-2	PL1-2	チタン及びジルコニウムの 複合酸化物 チタン含量 0.85	Coイオン 1.5%	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{C})_{20} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{C})_{20} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ $\text{Mw } 2 \times 10^4$
1-3	PL1-3	チタン及びタンタルの 複合酸化物 チタン含量 0.82	Coイオン 2.5%	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OP}(\text{OH})_2 \quad (0.8) \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \quad (0.2) \end{array}$
1-4	PL1-4	チタン及びビスの 複合酸化物 チタン含量 0.90	Zrイオン 1.0%	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{C})_{30} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OP}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{C})_{70} \\ \\ \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ $\text{Mw } 2 \times 10^4 \text{ (質量比) (-b-はブロック結合を表わす。)}$

【0134】

得られた各反射防止膜を、実施例 1-1 と同様にして性能評価をした結果、実施例 1-1 と同等の良好な性能を示した。

【0135】

〔実施例 2-1〕

(ハードコート層の形成)

多官能性アクリレートモノマー DPHA 125 g およびウレタンアクリレートオリゴマー UV-6300B (日本合成化学工業 (株) 製) 125 g を、439 g の工業用変性エタノールに溶解した。得られた溶液に、イルガキュア 907、7.5 g およびカヤキュア-DETX) 5.0 g を 49 g のメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。混合物を攪拌した後、孔径 1 μ m のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層の塗布液を調製した。

前記のトリアセチルセルロースフィルム: TAC-TD80U に、上記のハードコート層の塗布液を、バーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した。次に紫外線を照射して、塗布層を硬化させ、厚さ 7.5 μ m のハードコート層を形成した。

【0136】

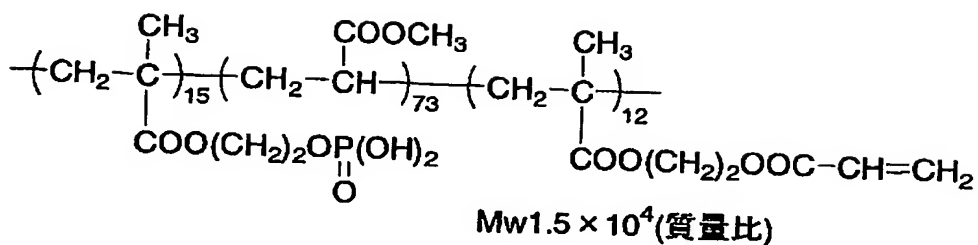
(高屈折率複合酸化物微粒子分散液の調製)

ジルコニウムドープ (ドープ量 5 質量%) のチタン及びビスマスからなる複合酸化物 [$Ti / (Ti + Bi) = 0.95$ モル比] (P-2) 257.1 g に、下記分散剤 38.6 g、およびシクロヘキサノン 704.3 g を添加してダイノミルにより分散し、質量平均径 55 nm の高屈折率複合酸化物微粒子分散液を調製した。

【0137】

【化 2】

分散剤



【0138】

(中屈折率層用塗布液の調製)

上記の高屈折率複合酸化物微粒子分散液 88.9 g に、多官能性アクリレート DPHA、58.4 g、イルガキュア 907、3.1 g、カヤキュア-DETX、1.1 g、メチルエチルケトン 482.4 g、およびシクロヘキサノン 1869.8 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の塗布液を調製した。

【0139】

(高屈折率層用塗布液 (PL2-1) の調製)

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、テトラエトキシシラン 22.3 質量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 77.9 質量部を加え、液温を 5~10℃ に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 質量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、テトラエトキシシランおよび γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに上記高屈折率複合酸化物微粒子分散液 (濃度は 30.5 質量%) 397.8 質量部、ブチルセロソルブ 65 質量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 2.6 質量部、過塩素酸アンモニウム 0.5 質量部を、前述したテトラエトキシシランおよび γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの部分加水分解物 137 質量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行って高屈折率層用塗布液 (PL2-1) を作製した。

【0140】

(反射防止膜の作製)

上記のハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度550mW/cm²、照射量600mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層（屈折率1.65、膜厚67nm）を形成した。

【0141】

中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液（PL2-1）をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、120℃で2時間の加熱処理をして塗布層を硬化させ、高屈折率層（屈折率1.95、膜厚107nm）を形成した。

【0142】

高屈折率層の上に、特開2000-241603号公報明細書中の実施例1記載の低屈折率層用組成物及び形成方法に従って、低屈折率層（屈折率1.44、膜厚82nm）を形成した。このようにして、反射防止膜を作製した。

【0143】

（反射防止膜の評価）

作製した反射防止膜について、実施例1-1と全く同様にして評価を行った。その結果は実施例1-1と同様の良好な性能を示した。

【0144】

〔実施例2-2〕～〔実施例2-4〕

実施例2-1において、高屈折率複合酸化物微粒子分散液（PL2-1）の代わりに、下記内容の各高屈折率複合酸化物微粒子分散液（PL2-2～PL2-4）を用いた他は、実施例2-1と同様にして、反射防止膜を作製した。

尚、各高屈折率複合酸化物微粒子分散液（PL2-2～PL2-4）中の分散粒子の平均粒子径は、60～90nmの範囲で単分散性良好なものであった。

【0145】

【表 3】

実施例	複合酸化物 粒子分散液	複合酸化物微粒子 (質量比)	ドーパ金属イオン及び ドーパ量(質量%)	分散剤
2-2	PL2-2	チタン及びインジウムの複合酸化物 チタン含量 0.85	Zrイオン 1.2%	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{OH})(\text{CH}_3)$
2-3	PL2-3	チタン、タンタル及びアルミニウムの複合酸化物 アルミニウム含量 0.05 チタン含量 0.82	Zrイオン 1.0%	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2-\text{C})_{10}\text{---}(\text{CH}_2-\text{CH})_{60}\text{---}(\text{CH}_2-\text{C})_{30}\text{---} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H} \quad \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}=\text{CH}_2 \end{array}$
2-4	PL2-4	チタン、タンタルの複合酸化物 チタン含量 0.90	Coイオン 1.5%	$\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{OH}) \right]_2$

【0146】

得られた各反射防止膜を、実施例 2-1 と同様にして性能評価をした結果、実施例 2-1 と同等の良好な性能を示した。

【0147】

〔実施例 3〕

(高屈折率複合酸化物微粒子分散液の調製)

コバルトイオンドープ（ドープ量 4 質量%）の Ti 及び Ta から成る複合酸化物 $[Ti / (Ti + Ta) = 0.8 \text{ モル比}]$ 微粒子 (P-1) 92 g、下記構造のチタニウム含有化合物 31 g 及びシクロヘキサノール 337 g の混合物をサンドミル（1/4 G のサンドミル）にて 1600 rpm、6 時間微細分散した。メディアは 1 mm Φ のジルコニアビーズを 1400 g 用いた。ここに 1 N 塩酸 0.1 g を添加し、窒素雰囲気下で 80 $^{\circ}\text{C}$ に昇温した、更に 4 時間攪拌した。得られた表面処理したドープ複合酸化物微粒子の粒径は 60 nm だった。

【0148】

〔化 3〕

＜チタニウム含有化合物＞



【0149】

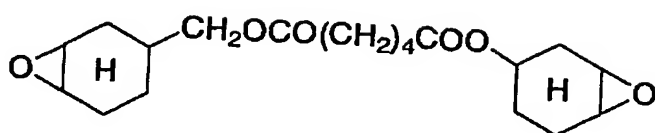
(高屈折率層分散液の調製)

上記の高屈折率複合酸化物微粒子分散液、586.8 g に、DPHA、28.8 g、下記構造の重合性化合物 19.1 g、イルガキュア 907、2.4 g、カヤキュア-DET X、0.8 g、下記構造のスルホニウム塩化合物、1.9 g、メチルエチルケトン 455.8 g、およびシクロヘキサノン 1427.8 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

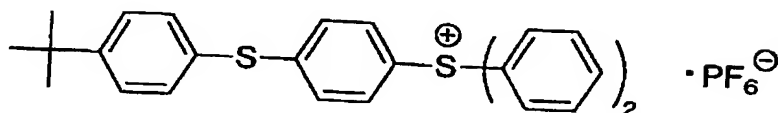
【0150】

【化4】

<重合性化合物>



<スルホニウム塩化合物>



【0151】

(防汚層用分散液の調製)

熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7214、日本合成ゴム (株) 製) にイソプロピルアルコールを加えて、0.6質量%の粗分散液を調製した。粗分散液を、超音波で細分散し、防汚層用塗布液を調製した。

【0152】

(反射防止膜の作製)

セルロースアシレートフィルムを、特開2001-151936号公報の実施例1記載の方法で膜厚80 μ mのフィルムを作製した。この透明支持体の上に実施例1記載のハードコート層及び中屈折率層を形成した。中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度550mW/cm²、照射量600mJ/cm²の紫外線を照射、その後温度110℃で10分間加熱して塗布層を硬化させ、高屈折率層 (屈折率1.94、膜厚105nm) を形成した。

高屈折率層の上に、真空蒸着法により膜厚88nmのシリカ蒸着膜 (屈折率1.46) を形成した。低屈折率層の上に、上記防汚層用塗布液を#3のワイヤーを用いて塗布し、120℃で1時間乾燥して、反射防止膜低屈折率層の上に、上記オーバーコート層用塗布液を#3のワイヤーを用いて塗布し、12

0℃で1時間乾燥して、反射防止膜を作成した。を作成した。

得られた反射防止膜について、実施例1-1と同様にして評価した所、各性能とも実施例1-1と同等の良好な結果を示した。

(画像表示装置の評価)

このようにして作製した本発明の各反射防止膜を装着した画像表示装置は、反射防止性能に優れ、極めて視認性が優れていた。

【0153】

[実施例4]

(偏光板用保護フィルムの作製)

実施例1-1～1-4, 実施例2-1～2-4で作製した反射防止膜において、本発明の高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面を、1.5Nの水酸化ナトリウム水溶液を50℃に保温した鹼化液を用いて鹼化処理した。

鹼化処理した透明支持体表面の水酸化ナトリウム水溶液を、水で十分に洗浄した後、100℃で十分に乾燥させた。このようにして、偏光板用保護フィルムを作製した。

(偏光板の作製)

膜厚75μmのポリビニルアルコールフィルム((株)クラレ製)を水1000g、ヨウ素7g、ヨウ化カリウム105gからなる水溶液に5分間浸漬し、ヨウ素を吸着させた。次いで、このフィルムを4質量%ホウ酸水溶液中で、4.4倍に縦方向に1軸延伸をした後、緊張状態のまま乾燥して偏光膜を作製した。

接着剤としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の一方の面に本発明の反射防止膜(偏光板用保護フィルム)の鹼化処理したトリアセチルセルロース面を貼り合わせた。さらに、偏光膜のもう片方の面には上記と同様にして鹼化処理したセルロースアシレートフィルム:TD-80UFを同じポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合わせた。

(画像表示装置の評価)

このようにして作製した本発明の偏光板を装着したTN, STN, IPS, VA, OCBのモードの透過型、反射型、又は、半透過型の液晶表示装置は、反射防止性能に優れ、極めて視認性が優れていた。

【0154】

〔実施例5〕

(偏光板の作製)

ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する光学補償フィルム（ワイドビューフィルムSA-12B、富士写真フイルム（株）製）において、光学補償層を有する側とは反対側の表面を実施例4と同様の条件で鹼化処理した。

実施例4で作製した偏光膜に、接着剤としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の一方の面に、実施例4で作製した反射防止膜（偏光板用保護フィルム）の鹼化処理したトリアセチルセルロース面を貼り合わせた。さらに、偏光膜のもう片方の面には鹼化処理した光学補償フィルムのトリアセチルセルロース面を同じポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合わせた。

(画像表示装置の評価)

このようにして作製した本発明の偏光板を装着したTN, STN, IPS, VA, OCBのモードの透過型、反射型、又は、半透過型の液晶表示装置は、光学補償フィルムを用いていない偏光板を装着した液晶表示装置よりも明室でのコントラストに優れ、上下左右の視野角が非常に広く、更に、反射防止性能に優れ、極めて視認性と表示品位が優れていた。

【0155】

【発明の効果】

特定元素から成る高屈折率複合酸化物超微粒子を含有する高屈折率層を用いた反射防止膜（反射防止膜）は、耐候性（特に、耐光性）に優れ、安価かつ大量に提供することができる。

更に、上記特長を有する反射防止膜は、偏光板、画像表示装置に用いられて、視認性と表示品位に優れた画像が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐候性に優れた高屈折率層、耐候性に優れしかも安価に大量に供給し得る反射防止膜、適切な手段により反射防止処理がされている偏光板及び画像表示装置を提供する。

【解決手段】 高屈折率複合酸化物微粒子とマトリックスとを含有し、該高屈折率複合酸化物微粒子が、チタン元素及び酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有する複合酸化物の微粒子であり、かつ該複合酸化物にはC o イオン、Z r イオン、及びA l イオンから選ばれる少なくとも一種の金属イオンがドーピングされている高屈折率層、この高屈折率層を用いた反射防止膜、偏光板、及び画像表示装置。

【選択図】 なし

特願 2003-058579

ページ : 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更新月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏名

富士写真フイルム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.